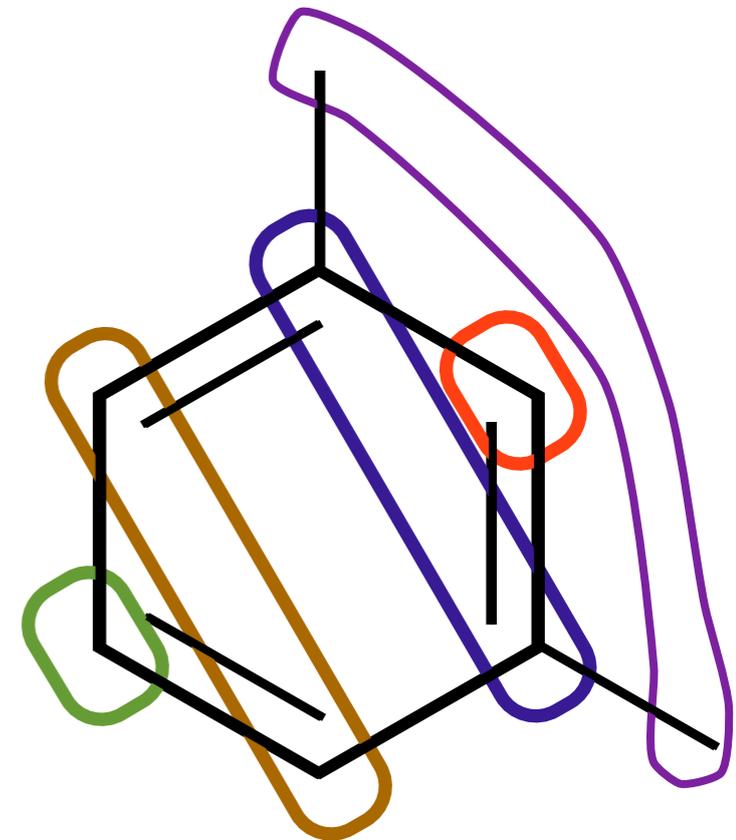
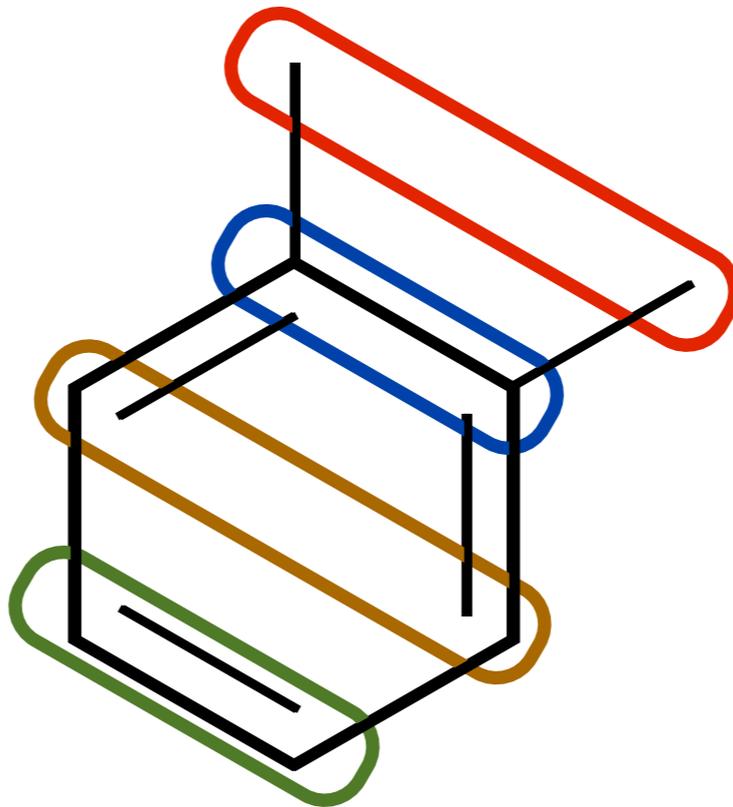
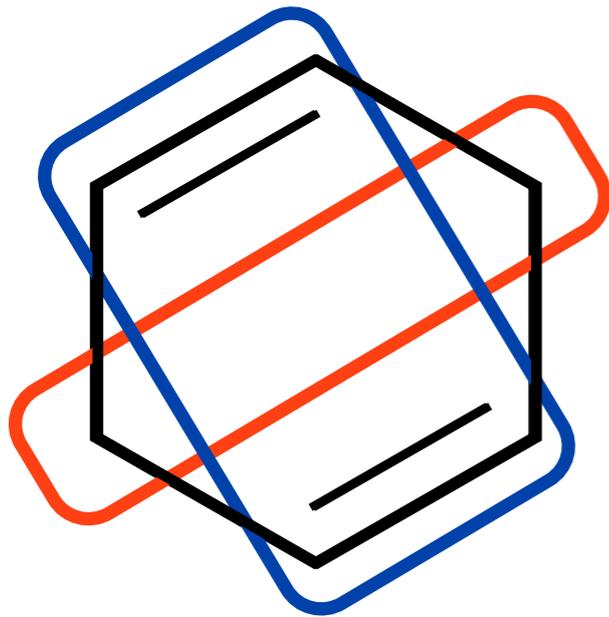


練習問題

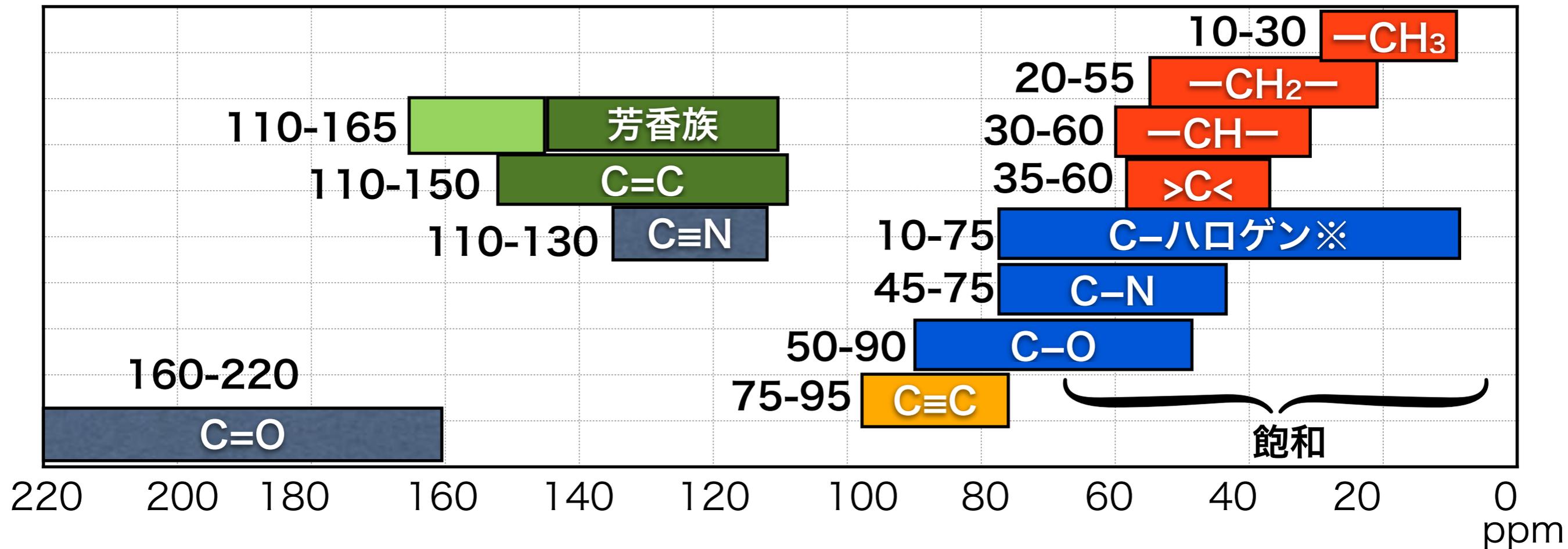
以下の化合物の炭素を、等価な炭素の組み合わせごとに分けよ。



^{13}C -NMRの化学シフト相関

試験の時はこの数値を参照して下さい

※ハロゲンは電気陰性度に加え、Br・Iでは重原子効果などのため複雑



メチル基 (CH₃-) を基準にすると

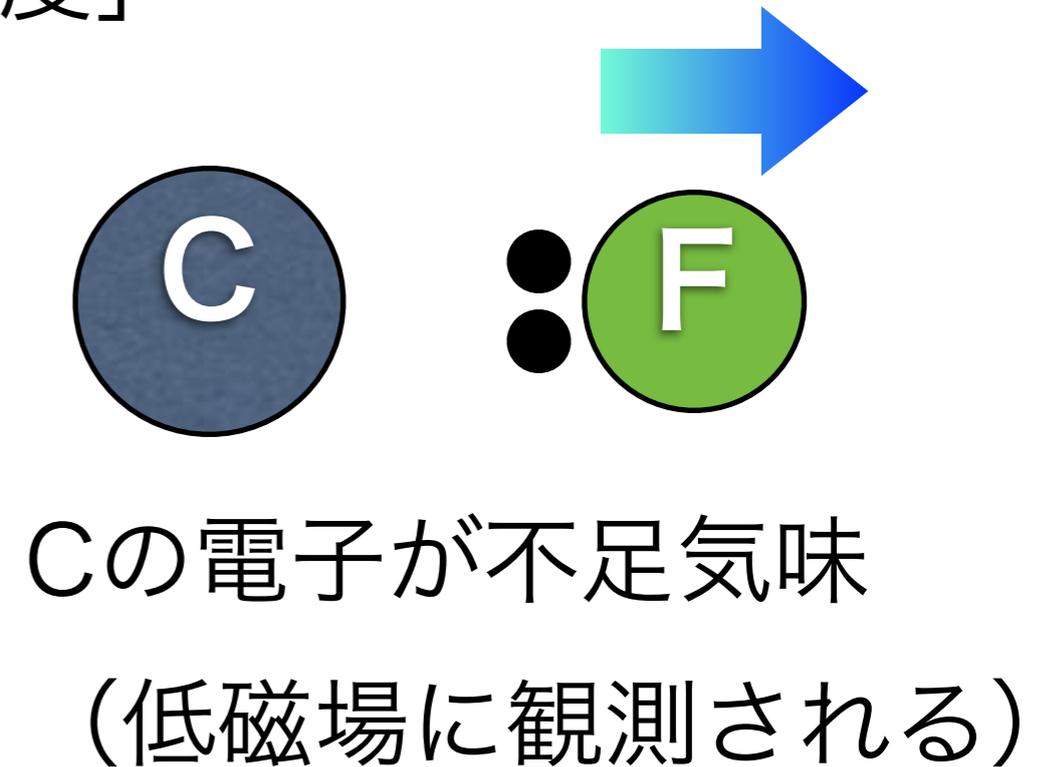
電気陰性度の高い原子 (O, N, F, Cl など) が付いていると
低磁場シフト (ハロゲンでは Br, I がつくると高磁場にでる傾向)

Cで結合様式が違う場合 (C=C (sp²), C≡C (sp)) は、
s性が高い (+性をもつ原子核が近くなる) ために低磁場
(この他に磁気異方性など難しい要因あり)

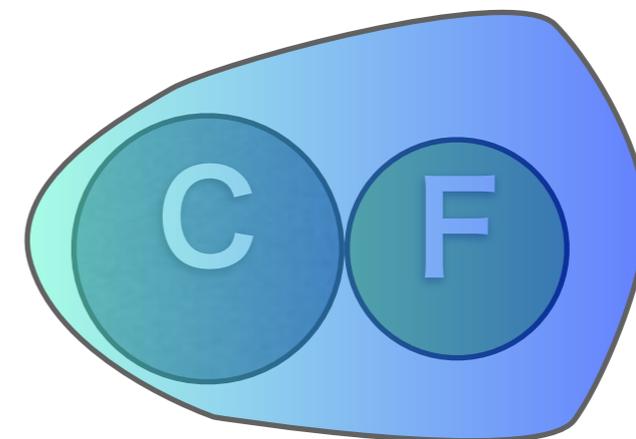
電気陰性度と原子の電子密度の関係

電気陰性度 (EN)

おおざっぱに言うと「電子好き度」※



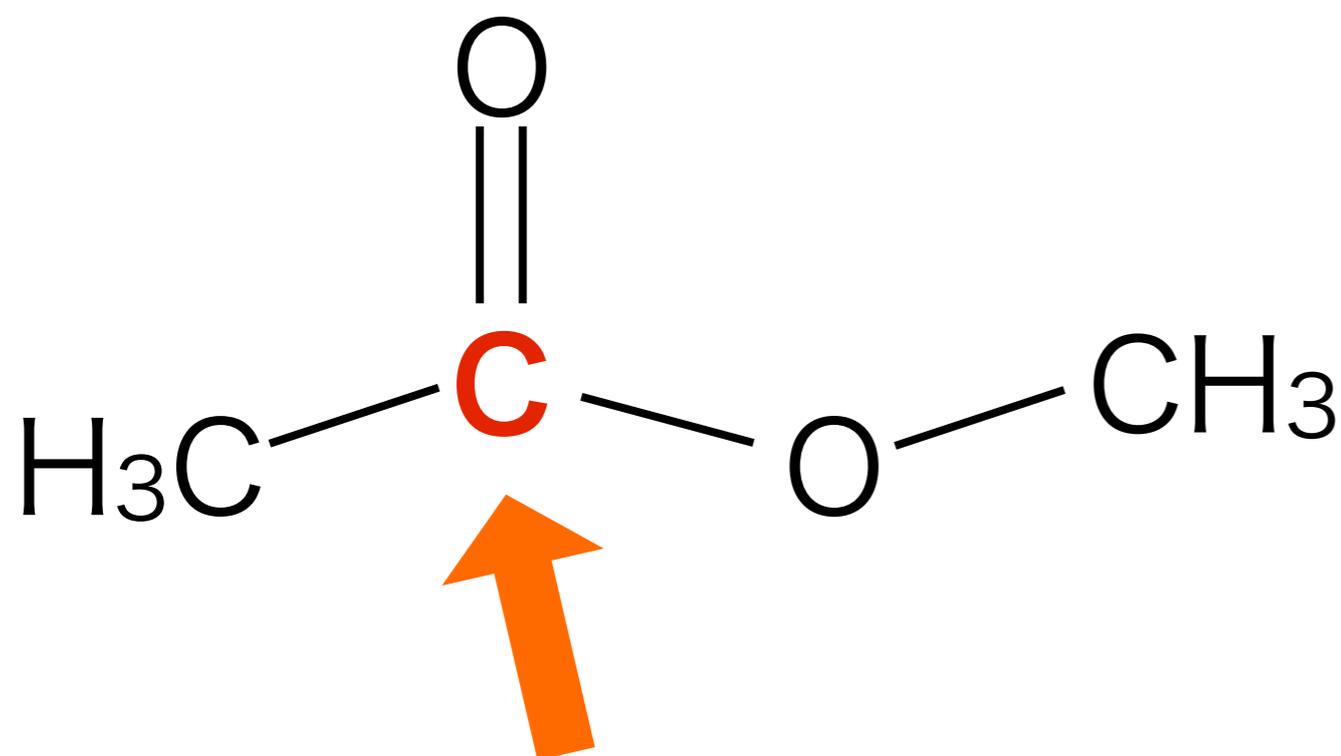
実際の電子雲は・・・



※ 結合に用いられている電子に対する親和性

化学シフトの予測

スライド番号5の表を元に各炭素がどこに相当するのか
を考える



C=O ?

C-O ?

アルキル ?

正解

C=O

基準をメチル基など
高磁場側に置く



ここから電子が無く
なるほど低磁場へ

**(より低磁場の官能
基として判断)**

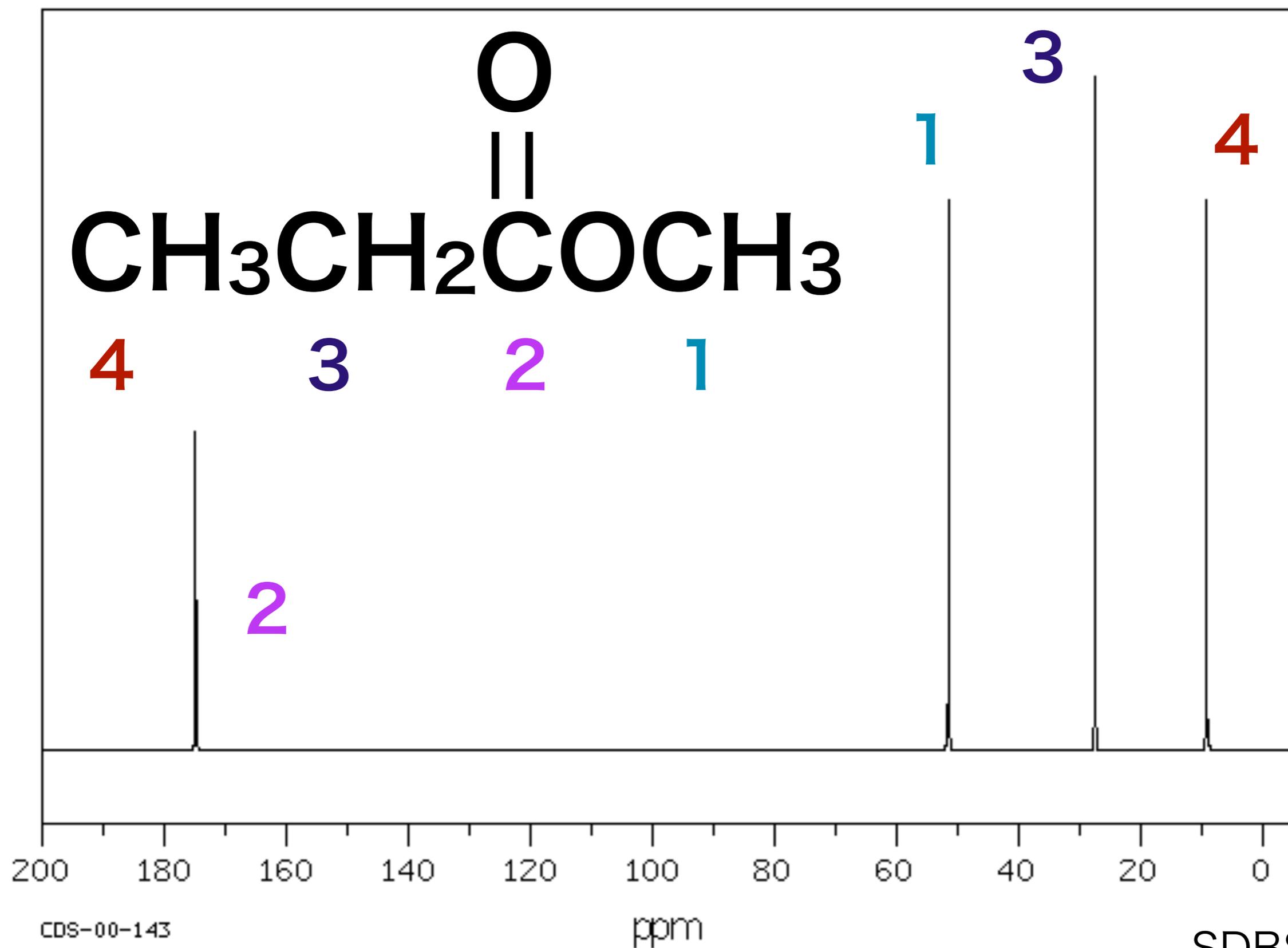
^{13}C -NMRスペクトルにおいて カルボニル基の観測される領域

カルボニルはテキストでは160-220ppmと
まとまっているが実際には大体以下の領域

アルデヒド	175-210ppm	(一般には195-205ppm)
ケトン	185-220ppm	(一般には195-210ppm)
カルボン酸	155-185ppm	(一般には170-180ppm)
エステル	155-180ppm	(一般には165-180ppm)
アミド	160-180ppm	(170-180ppmが多い)

※ 試験のときには、細かく分けずに160-220ppmでOK

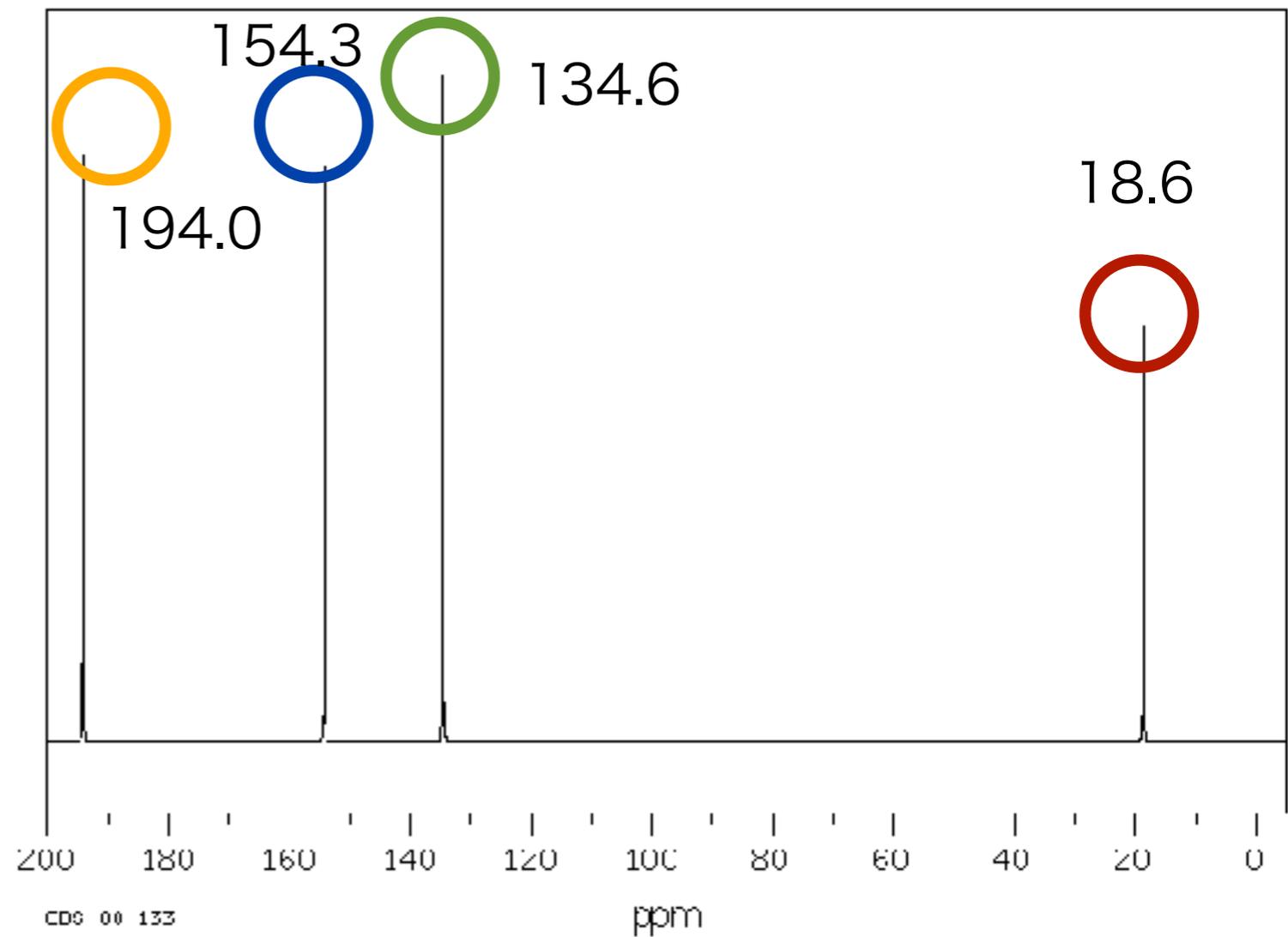
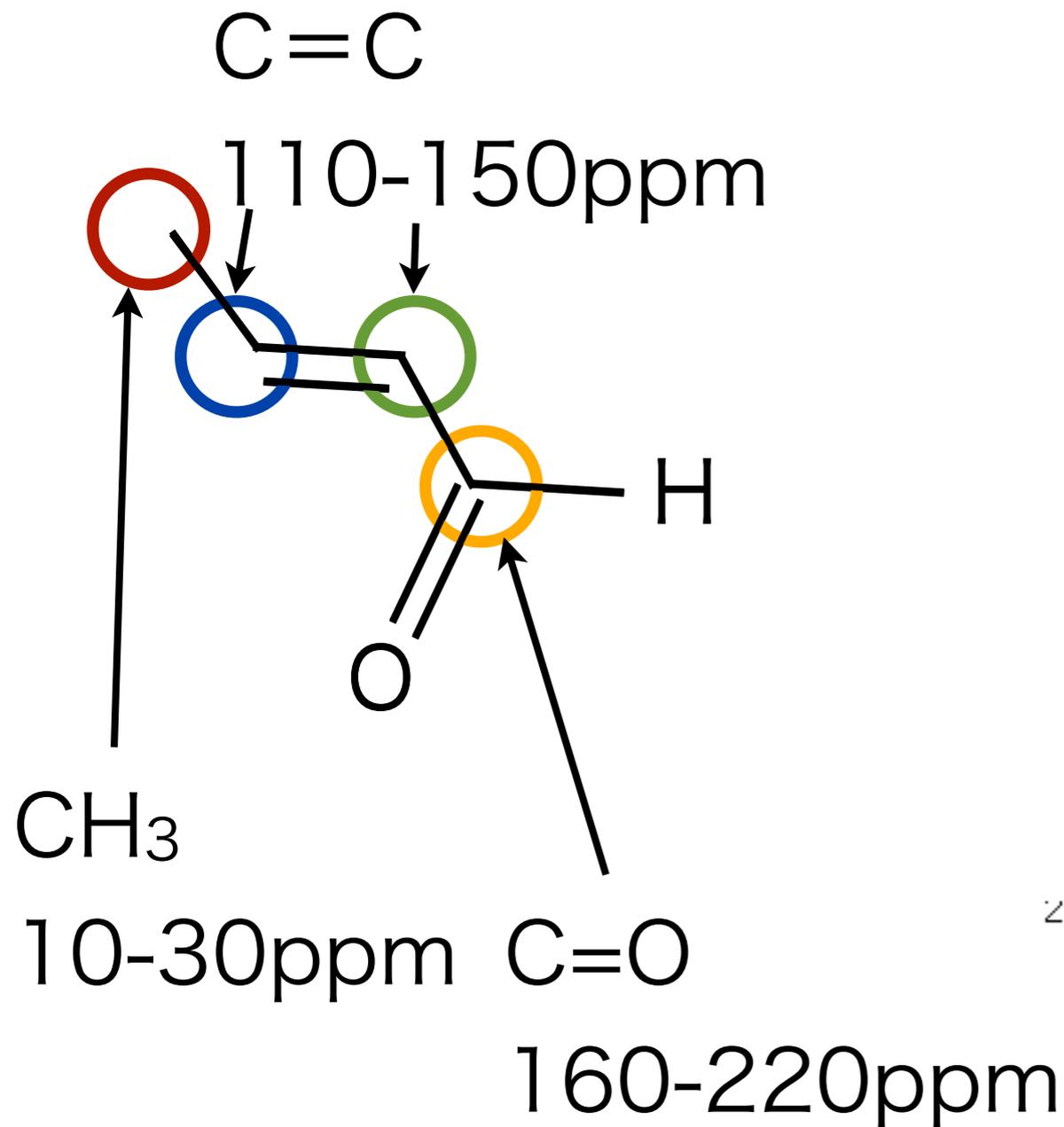
プロパン酸メチルの ^{13}C -NMRスペクトル



SDBSより

練習問題（中間試験過去問を改題）

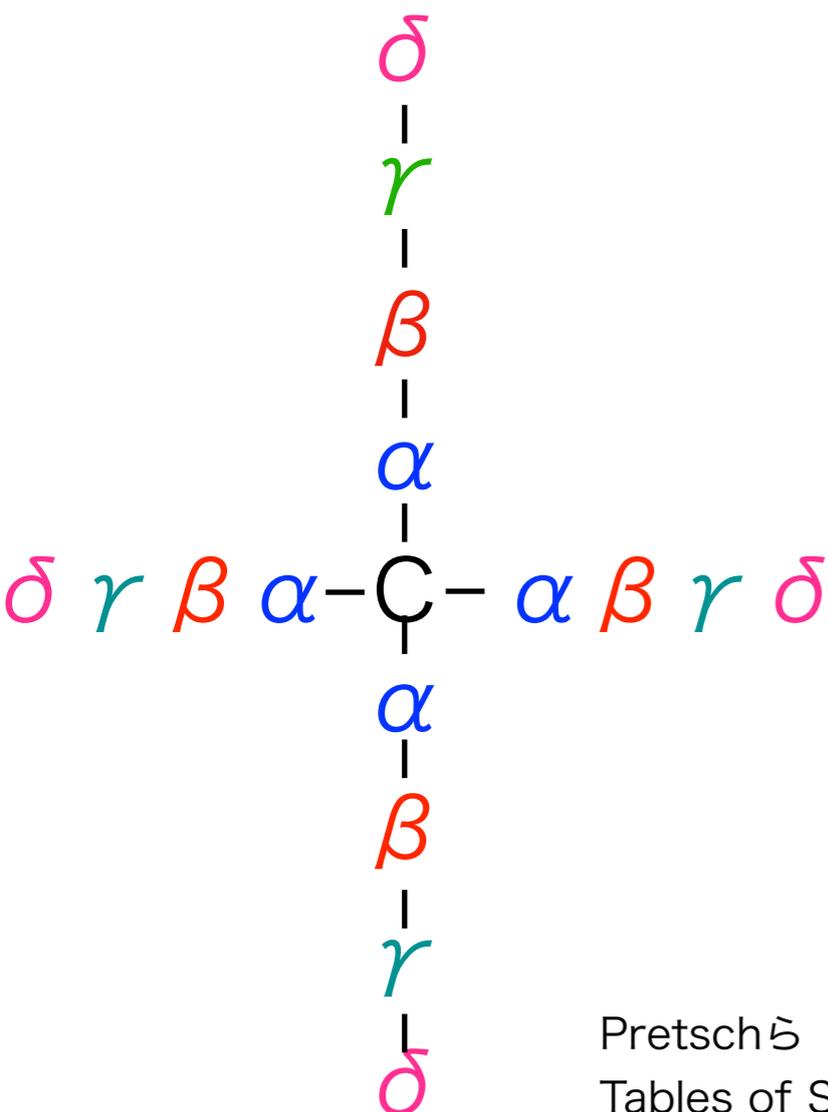
以下の化合物の ^{13}C -NMRスペクトルにおける各炭素の化学シフトを予測せよ。ただし、等価な炭素の組み合わせがある場合は、○で囲むなど分かるように示すこと。



^{13}C -NMRの化学シフトの加成的性

炭化水素・置換ベンゼンなどの化学シフトは
構造からかなり正確に計算可能

例：炭化水素の場合



下表の置換基の補正項
(最も影響大きい)

一部の置換基(*)の追
加補正項 (省略)

γ 位の置換位置
に関する補正項
(省略)

$$\delta = -2.3 + \sum_i Z_i + \sum_j S_j + \sum_k K_k$$

置換基	α	β	γ	δ
-H	0.0	0.0	0.0	0.0
>C<(*)	9.1	9.4	-2.5	0.3
-Cl	31.0	10.0	-5.1	-0.5
-O-	49.0	10.1	-6.2	0.3
-N<(*)	28.3	11.3	-5.1	0.0
-C(=O)-	22.5	3.0	-3.0	0.0
-C≡N	3.1	4.0	-0.3	0.0

近い官能基の方が影響が大きい

Pretschら

Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds, 2nd Editionより抜粋

詳しく知りたい人は成書を見てください (今は予測ソフトで簡単に出るけど)

^{13}C -NMRの特徴3 (p.464)

- 積分比は通常の場合で測定した場合、存在する炭素数を反映しない

水素数が多い炭素の方が強く観測される傾向はある（絶対ではないので参考程度）

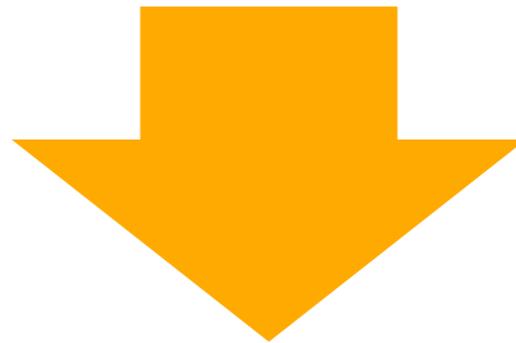
^1H -NMRでは積分比（ピーク面積比）が対応する水素の存在比を反映している

^{13}C -NMRにおけるDEPT法

^{13}C -NMRの一種で **炭素の級数** によって、

- ・ シグナルが観測されない
- ・ 上向きに観測される
- ・ 下向きに観測される

と分かれる測定法



CH_3 、 CH_2 、 CH 、4級の区別が付く

	CH ₃	CH ₂	CH	4級
DEPT45	↑	↑	↑	—
DEPT90	—	—	↑	—
DEPT135	↑	↓	↑	—

通常の¹³C測定とDEPT135でだいたいの予測はつけられるが、DEPT90を組み合わせれば全ての級数が確実に分けられる

(DEPT135の方が測定が簡単。DEPT90は条件設定をきちんとしないと消え残りが出る事有り)

その他に

重水素化溶媒のピークはいずれも観測されなくなる
通常の¹³C測定よりも高感度

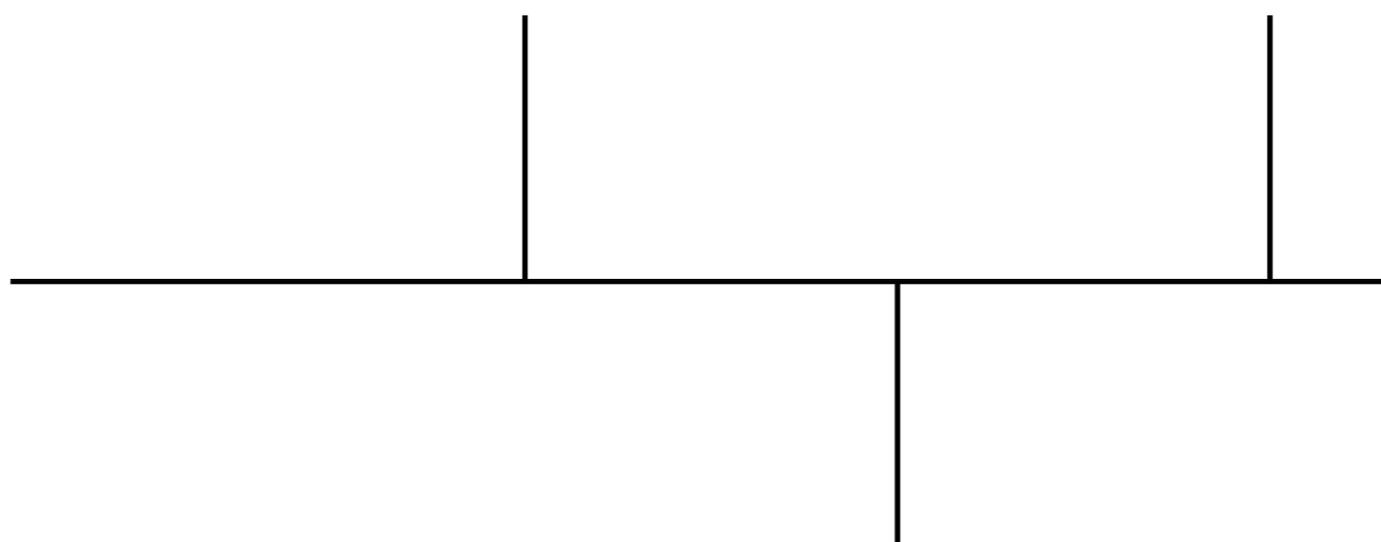
といったメリットもある

使う3種の手法でのシグナルの出方を級数ごとに書くと

ブロードバンド
デカップリング
(普通の測定)



DEPT135



DEPT90



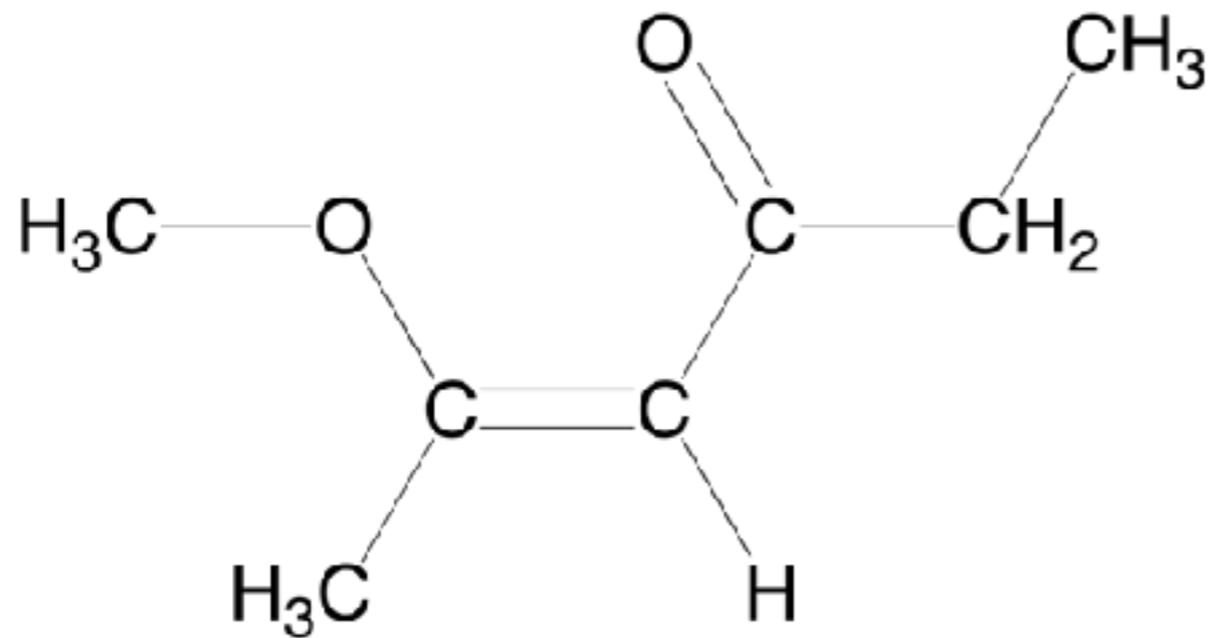
四級

CH

CH₂

CH₃

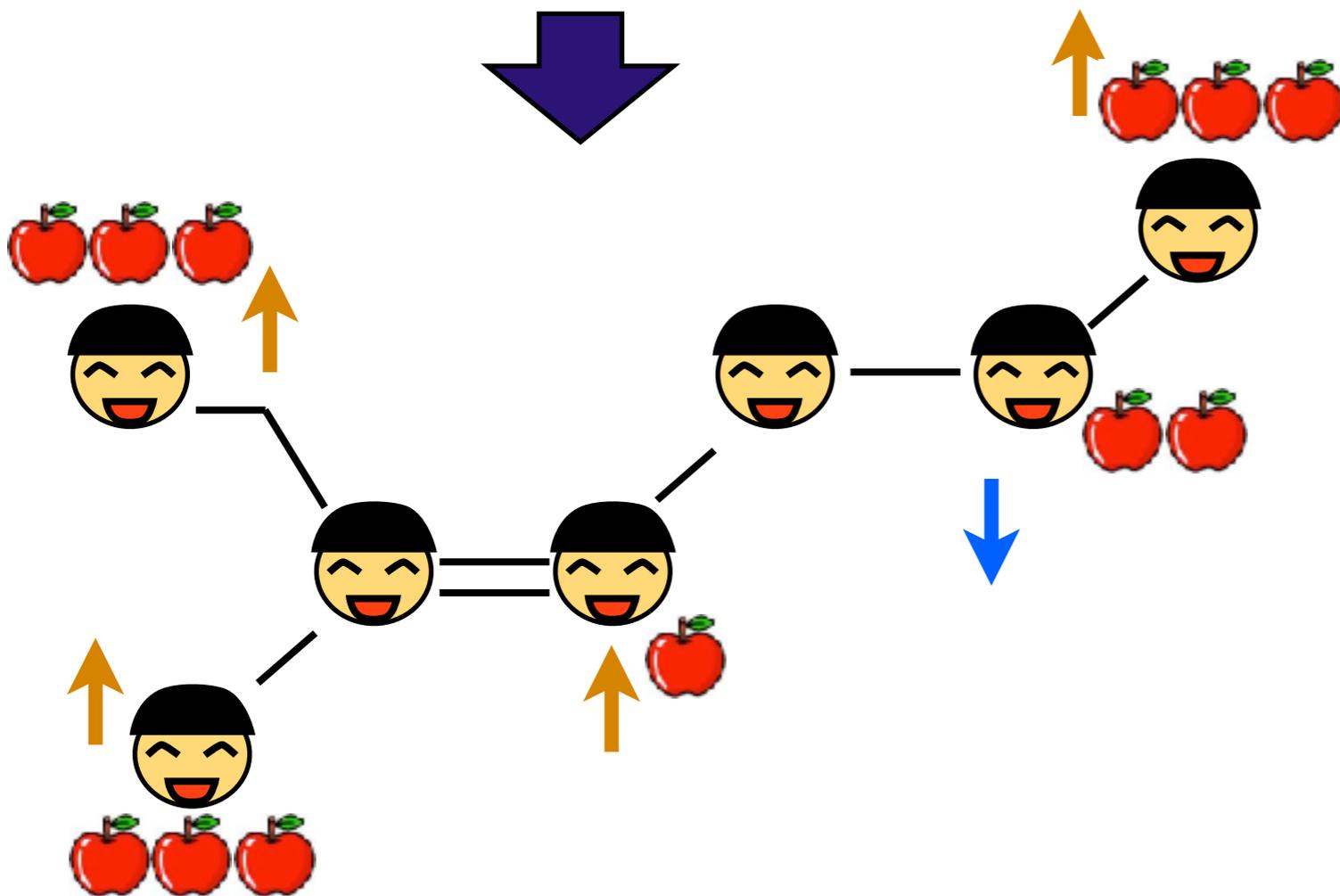
DEPTの説明 ～幼稚園生向け編～



Cを 😊

Hを 🍎

その他は省略

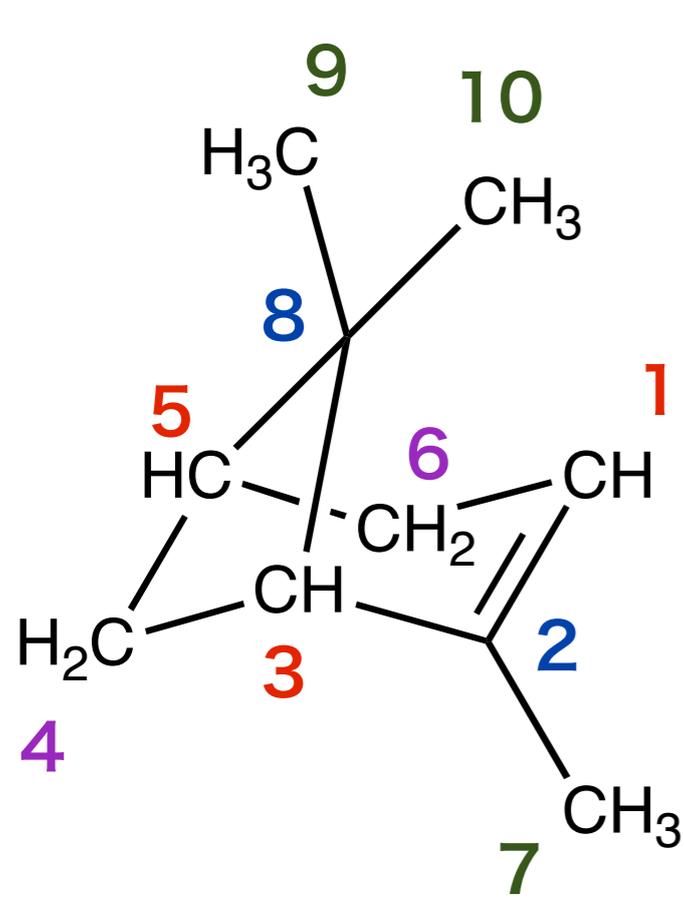


DEPT135

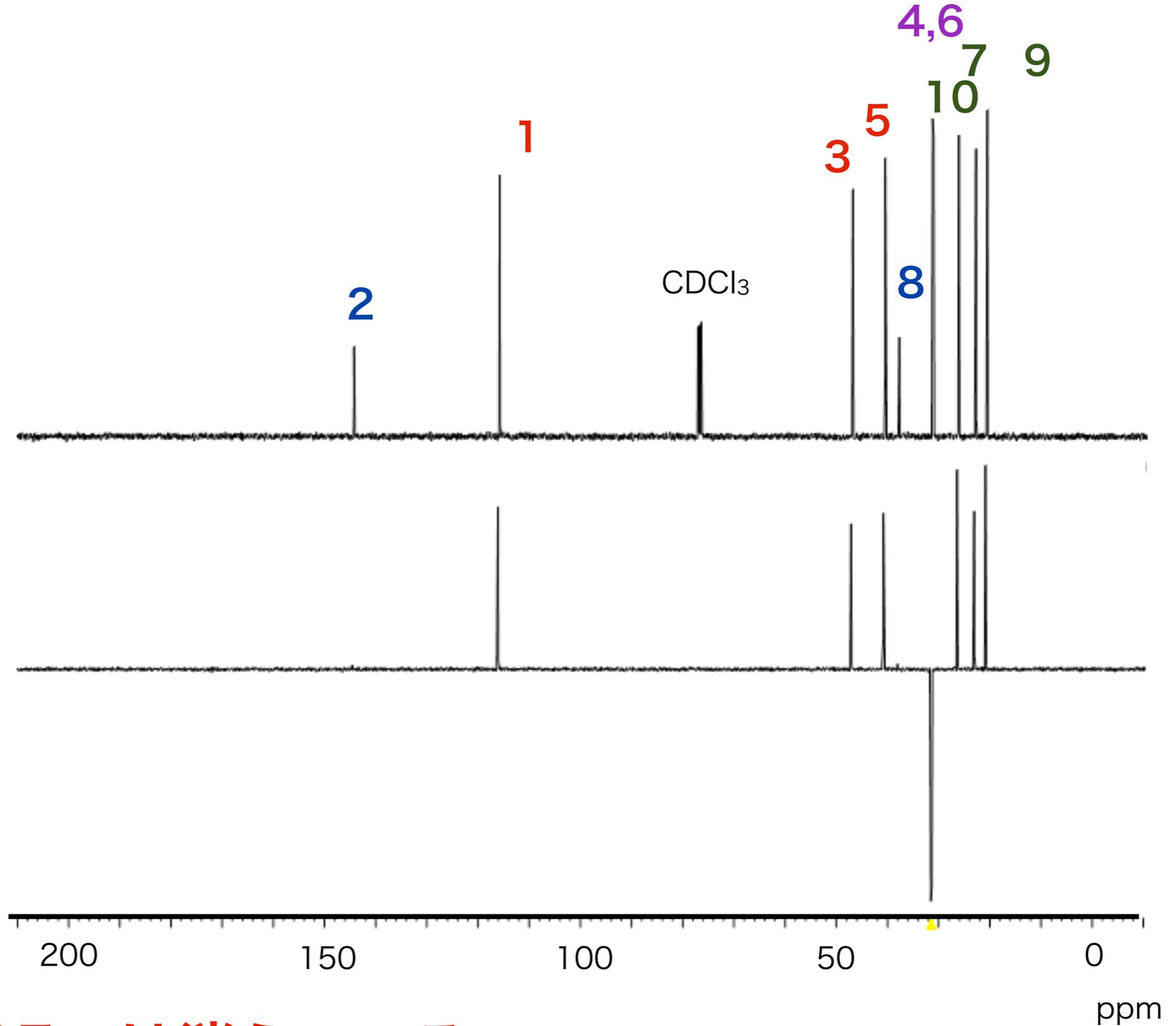
リンゴを3個持っている子と1個持っている子の横に ↑ を、2個持っている子に ↓ を書きましょう。

リンゴを持っていない子には何も書いちゃダメだよ

実際の¹³C-NMRおよびDEPT135スペクトル



α -ピネン



2,8はDEPT135では消えている

4,6はDEPT135では下向き

参考：重水素化溶媒（重溶媒）って？

NMRを測定するに当たって、一般には目的の試料を溶媒に溶かして、その溶液として測定することが多い。しかし、溶媒の量は試料に対して非常に多い（標準的な試料濃度は5-10mg/mLなど）。従って、例えば ^1H -NMRスペクトルを測定する際に普通の溶媒を用いてしまうと、目的の試料のシグナル強度は溶媒のもののおよそ1/100程度など非常に低くなってしまふ。そこで、 ^1H を持たない分子が溶媒として用いられる。

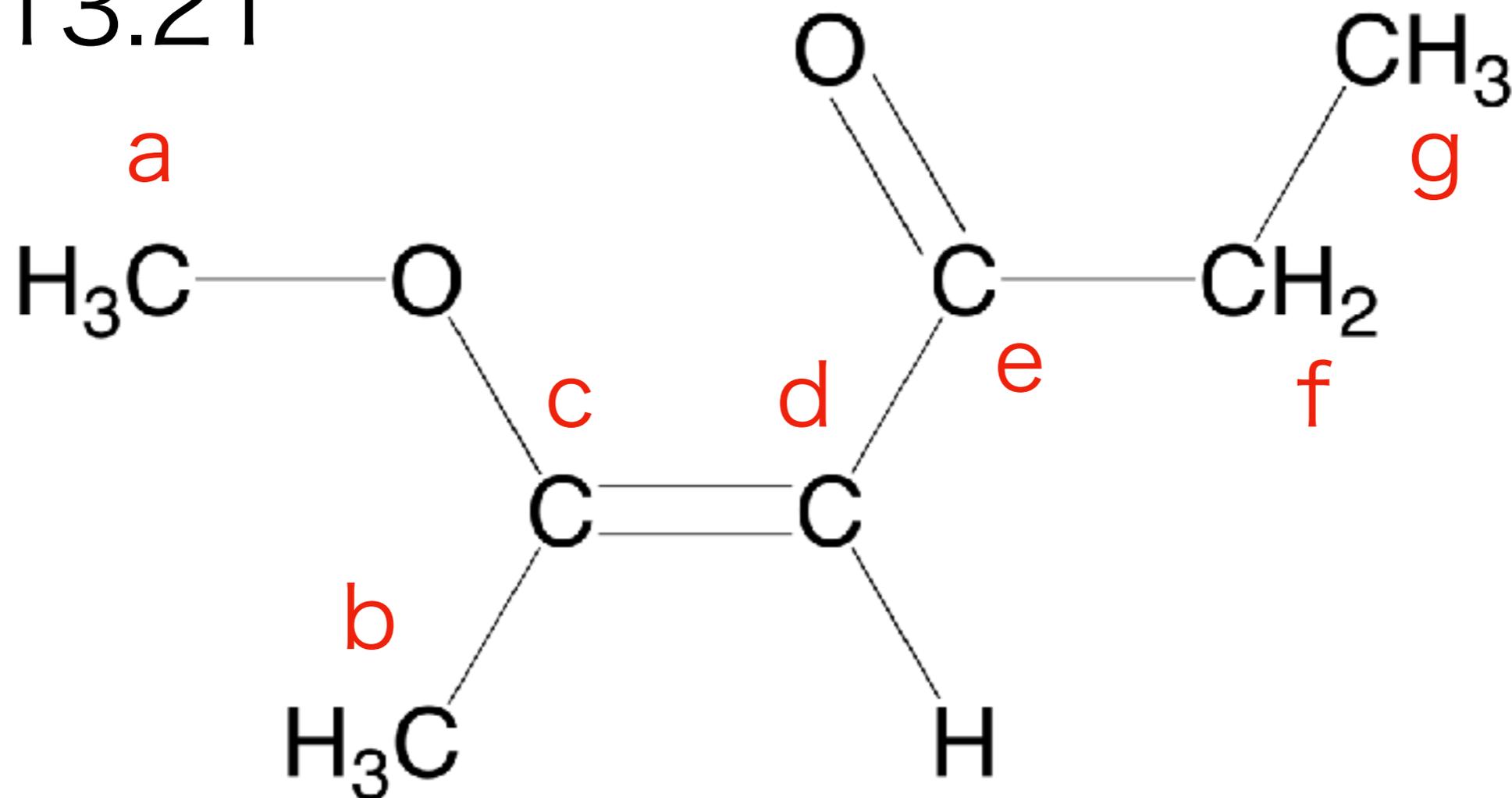
現在のNMRは、重水素でロック※をかけるため、基本的には ^1H を重水素で置換した溶媒を用いる。

例： CDCl_3 , d_6 -DMSO, D_2O , CD_3OD など

ちなみに CDCl_3 は50gで5000円前後、普通のクロロホルムは同じくらいの金額で1～3Lくらい。これが最も価格差が小さい。

※ ロックとは磁場の変動を常に補正するための仕組みで、これに重水素をもちいる

問題13.21



- ① それぞれの炭素の化学シフト範囲は？
(○○～XXppm。スライド5参照)
- ② DEPT90スペクトルで観測される炭素は？
DEPT135での正のピークと負のピークは
どの炭素？